

DOCKET NO: 201013US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF

WOLFGANG GUENTHER, ET AL.

SERIAL NO: 09/720,257

FILED: JANUARY 9, 2001

FOR: FUEL COMPOSITION  
CONTAINING PROPOXILATE

: EXAMINER: TOOMER

: GROUP ART UNIT: 1714

DECLARATION UNDER 37 C.F.R. § 1.131

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Wolfgang Günther, Knut Oppenlander, Harald Schwahn, and Irene Trotsch-Schaller  
declare the following:

1. We are the inventors of Claims 1-3, 5-12 and 14-18 of the above-identified patent application and the inventors of the subject matter described and claimed therein.
2. Prior to April 14, 1998, we have completed our claimed invention in a NAFTA or a WTO country.
3. On February 24, 1997, Dr. Günther informed Dr. Abel of the BASF Patent Department of a draft new application. A copy of the original letter and the draft new application as well as their English translations are attached herewith. As seen from the draft new application, data corresponding to those summarized in Table 1 of the above-identified patent application were already available by February 24, 1997. In addition, page 2, lines 15-19 of the original draft new application contains a general reference to synergistic effects of propoxylate and polyisobutene amine.

4. Additional data were available by August 1997 and Dr. Günther forwarded the additional information to the patent attorneys of BASF ( Reitstötter, Kinzebach & Partner) on February 23, 1998. A copy of the original letter dated February 23, 1998, and the additional information as well as their English translations are attached herewith.

5. The invention claimed in Claims 1-3, 5-12 and 14-18 was reduced to practice prior to April 14, 1998, and as such the inventors were clearly in possession of the invention before April 14, 1998.

6. Declarants hereby state that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of this application or any patent issuing therefrom.

7. Further deponents saith not.

  
Wolfgang Günther

27.10.2005  
Date

\_\_\_\_\_  
Knut Oppenlander

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Harald Schwahn

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Irene Trotsch-Schaller

\_\_\_\_\_  
Date

4. Additional data were available by August 1997 and Dr. Günther forwarded the additional information to the patent attorneys of BASF ( Reitstötter, Kinzebach & Partner) on February 23, 1998. A copy of the original letter dated February 23, 1998, and the additional information as well as their English translations are attached herewith.

5. The invention claimed in Claims 1-3, 5-12 and 14-18 was reduced to practice prior to April 14, 1998, and as such the inventors were clearly in possession of the invention before April 14, 1998.

6. Declarants hereby state that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of this application or any patent issuing therefrom.

7. Further deponents saith not.

  
Wolfgang Günther

27.10.2005  
Date

\_\_\_\_\_  
Knut Oppenlander

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Harald Schwahn

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Irene Trotsch-Schaller

\_\_\_\_\_  
Date

4. Additional data were available by August 1997 and Dr. Günther forwarded the additional information to the patent attorneys of BASF ( Reitstötter, Kinzebach & Partner) on February 23, 1998. A copy of the original letter dated February 23, 1998, and the additional information as well as their English translations are attached herewith.

5. The invention claimed in Claims 1-3, 5-12 and 14-18 was reduced to practice prior to April 14, 1998, and as such the inventors were clearly in possession of the invention before April 14, 1998.

6. Declarants hereby state that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of this application or any patent issuing therefrom.

7. Further deponents saith not.

\_\_\_\_\_  
Wolfgang Günther

\_\_\_\_\_  
Date

Knut Oppenlander  
Knut Oppenlander

2. 11. 05  
Date

\_\_\_\_\_  
Harald Schwahn

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Irene Trotsch-Schaller

\_\_\_\_\_  
Date

4. Additional data were available by August 1997 and Dr. Günther forwarded the additional information to the patent attorneys of BASF ( Reitsötter, Kinzebach & Partner) on February 23, 1998. A copy of the original letter dated February 23, 1998, and the additional information as well as their English translations are attached herewith.

5. The invention claimed in Claims 1-3, 5-12 and 14-18 was reduced to practice prior to April 14, 1998, and as such the inventors were clearly in possession of the invention before April 14, 1998.

6. Declarants hereby state that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of this application or any patent issuing therefrom.

7. Further deponents saith not.

\_\_\_\_\_  
Wolfgang Günther

\_\_\_\_\_  
Date

\_\_\_\_\_  
Knut Oppenlander

\_\_\_\_\_  
Date

Harald Schwahn  
Harald Schwahn

Oct. 27, 2005  
Date

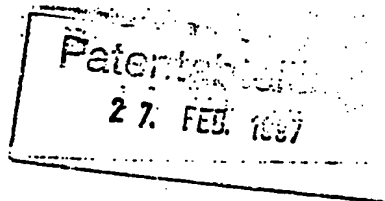
Irene Trotsch-Schaller  
Irene Trotsch-Schaller

Oct. 27, 2005  
Date

161/97

BASF Aktiengesellschaft · D-67056 Ludwigshafen

Herrn Dr. Abel  
ZDX/D - C 6



24.02.97  
ZDH/S - M 311  
Dr. Günther, W.  
Tel. 5 47 40

### Neuanmeldungsentwurf

Als Anlage erhalten Sie einen Neuanmeldungsentwurf auf dem Gebiet Kraftstoffadditive mit der Bitte um weitere Bearbeitung.

Beansprucht wird ein Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid zum Einsatz als Trägerölkomponekte in Kraftstoffadditivpaketen in Kombination mit Detergentien wie z B. PIBA. Den noch fehlenden anwendungstechnischen Teil des Entwurfes wird Dr. Schwahn (ESB/MK) nachliefern.

Das Produkt wird in USA in 1997 voraussichtlich in einer Menge von 2000 t als Bestandteil von Formulierungen vermarktet werden.

Mit freundlichen Grüßen

Günther

Telefon (06 21) 60-0 (Vermittlung)  
Telefax (06 21) 60-4 25 25 (Zentrale)  
Telex 46499-0 bas d (Vermittlung)  
Teletex 62157 = BASF (Vermittlung)  
Telegramme: BASF Ludwigshafenrheinh

Bankverbindung: Landeszentralbank  
67056 Ludwigshafen, Girokonto 54 507 300  
(BLZ 545 000 00)  
Sitz der Gesellschaft: D-67056 Ludwigshafen  
Aufsichtsratsvorsitzender: Hans Albers  
Vorstand: Jürgen Strube, Vorsitzender;  
Hanns-Helge Stechl; stellv. Vorsitzender;

Albrecht Eckell; Max Dietrich Kley;  
Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger;  
Dieter Stein;  
Volker Trautz, Dietmar Werner,  
Gerhard Wolf  
Registergericht: Amtsgericht Ludwigshafen,  
Eintragungsnummer: HRB 3009

## Neuanmeldungsentwurf

## Kraftstoffadditive und Additivpakete für Otto- und Dieselmotoren

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Otto- und Dieselmotoren, die als Additiv geringe Mengen an Addukten von Propylenoxid an Alkanole enthalten sowie Additivkonzentrate, die diese spezielle Additivkomponente enthalten.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Je nach Wirkungsweise, aber auch dem bevorzugten Wirkort, solcher Detergent-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können (keep-clean- und clean-up-Effekt) und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, nämlich an den Einlaßventilen.

Das molekulare Bauprinzip dieser als Detergenzien wirkenden Additive kann verallgemeinernd angegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder oleophilen Resten. Hierbei sind vor allem solche Verbindungen von Interesse, die über chlorfreie Synthesewege erhalten werden, da die Verwendung von Chlor zur Folge hat, daß chlor- oder chloridhaltige Produkte auftreten, was heute keinesfalls mehr erwünscht ist.

Derartige Detergenzien, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen entstammen können, gelangen im allgemeinen in Kombination mit einem Trägeröl zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine zusätzliche "Waschfunktion" aus, unterstützen und fördern oft die Detergenzien in ihrer Wirkung oder zeigen sogar synergistische Effekte und können zur Reduzierung der benötigten Menge an Detergens beitragen. Bestimmte Detergenzien entfalten ihre Wirkung überhaupt erst in Kombination mit einer Trägerflüssigkeit. Als Trägeröle werden üblicherweise viskose, hochsiedende und insbesondere thermostabile Flüssigkeiten verwendet. Sie überziehen die heiße Metalloberfläche (z.B. die Einlaßventile) mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern bzw. verzögern dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen.

Geeignete Trägeröle sind zum Beispiel hochsiedende, raffinierte Mineralölfraktionen, insbesondere in modernen, hochwirksamen Additivkombinationen aber auch synthetische Flüssigkeiten, wie z.B. Addukte von Alkylenoxiden wie z. B. Propylenoxid, Butylenoxid oder höheren Alkylenoxiden an Alkohole.

Addukte von Butylenoxid an Alkohole besitzen eine hervorragende Löslichkeit in Kraftstoffen, stellen jedoch vergleichsweise hochpreisige Produkte dar und der Einsatzstoff Butylenoxid muß verhältnismäßig aufwendig hergestellt werden.

Kostengünstige Trägeröle können in Form von Addukten von Propylenoxid an Alkohole verfügbar gemacht werden.

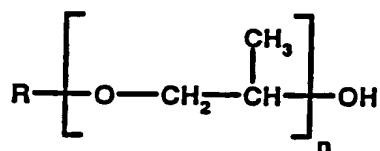
Die Schrift EP 374461 beschreibt derartige Propoxilate zum Einsatz als Trägeröl in Kombination mit Estern aus Mono- oder Polycarbonsäuren und Alkoholen oder Polyolen sowie Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Detergenzien.

- 5 Die Schrift OZ 0050/45237 beschreibt Propoxilate als Trägerölkomponekte in Kombination mit einem hochmolekularen Amin sowie einem Kohlenwasserstoffpolymer.

10 Die bekannten Additivsysteme des Standes der Technik, die Trägeröle auf Propylenoxidbasis enthalten, zeigen allerdings noch nicht die optimale Reinigungswirkung im Motor. Weiterhin bereiten derartige Addukte von Propylenoxid an Alkohole oft Probleme aufgrund ihrer eingeschränkten Löslichkeit in Kraftstoffen und ihrer mangelnden Verträglichkeit mit anderen Additiven, so daß es zu einer Entmischung kommen kann. Dieser Effekt tritt besonders dramatisch zutage, wenn Additivkonzentrate - als solche werden Additivsysteme üblicherweise vermarktet - formuliert werden sollen.

15 Es bestand daher die Aufgabe, ein Trägeröl auf Basis von Addukten von Propylenoxid an Alkohole mit optimaler Wirkung als Einlaßsystemreiniger und synergistischer Wirkung mit Detergenzien sowie dieses Trägeröl enthaltende Kraftstoffadditivkombinationen bereitzustellen. Darüber hinaus sollte dieses Trägeröl mit den üblichen Komponenten eines Additivsystems, insbesondere in Additivkonzentraten, in höchstem Maße verträglich sein, so daß keine Entmischung stattfindet.

20 Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von Alkanol-Propoxilaten der folgenden allgemeinen Formel.



25 Es wurde gefunden, daß Propoxilate der allgemeinen Formel, in denen R für verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 8 bis 18 C-Atomen und n für ganze Zahlen von 10 bis 20 steht, zum Einsatz als Kraftstoffadditiv geeignet sind. Die Verbindungen besitzen hervorragende Wirkung als Einlaßsystemreiniger, zeigen Synergismus mit Detergentien wie z. B. Polyisobutylaminen und sind insbesondere auch in Additivkonzentraten mit den darin enthaltenen Komponenten, wie z. B. den genannten Polyisobutyl-  
30 aminen, verträglich.

Bevorzugt sind Verbindungen der obigen allgemeinen Formel, in denen R für verzweigte oder unverzweigte Alkylreste oder deren Gemische mit 10 bis 16 C-Atomen steht; besonders bevorzugt sind jedoch Reste R mit 12 bis 14 und ganz besonders bevorzugt Reste R mit 13 C-Atomen.

Die ganzen Zahlen n nehmen bevorzugt Werte im Bereich von 12 bis 18, besonders bevorzugt Werte von 13 bis 17, ganz besonders bevorzugt Werte von 14 bis 16 und noch stärker bevorzugt den Wert 15 an.

40 Dem Fachmann ist hierbei gegenwärtig, daß es sich bei diesen Zahlenwerten um Mittelwerte handelt, da aufgrund der bekannten Herstellung derartiger Addukte von Alkylenoxiden an Alkohole stets Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.

Bevorzugtes erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv ist ein Addukt von 14 bis 16 Molekülen Propylenoxid an einen verzweigten C13-Alkohol, besonders bevorzugt ist ein Addukt von 15 Molekülen Propylenoxid an  
45 einen derartigen Alkohol.

Die erfindungsgemäßen Additive werden erhalten, indem in an sich bekannter Weise der Alkohol als "Starter" mit Propylenoxid in Gegenwart von Alkali wie z.B. Natronlauge, Kalilauge, Natriummethylat, Kaliummethylat oder anderen Alkali-Alkoxiden bei Temperaturen von 120 bis 160°C, vorzugsweise 130  
50 bis 160°C zu den Addukten umgesetzt wird. Nach beendeter Alkoxilierungsreaktion wird das Propoxilat, z. B. durch Behandlung mit Magnesiumsilikat, vom Katalysator befreit.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Kraftstoffadditive, insbesondere hinsichtlich ihrer Eignung als Einlaßventilreiniger, geschieht mit Hilfe von Motortests, die in Prüfstandsversuchen mit



einem Opel Kadett-Motor gemäß CEC F-04-A-87 durchgeführt werden. Aus den Ergebnissen der folgenden Tabelle ist klar ersichtlich, daß ein Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid die beste Wirksamkeit aufweist.

5

#### Motortest zur Prüfung der Wirkung als Einlaßsystemreiniger

Die Motortests wurden in einem Opel Kadett 1,2 l Motor nach CEC F/04/A/87 durchgeführt.  
Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei

10

Additiv	Dosierung [mg/Kg]	Einlaßventilablagerungen [mg] *				
		Ventile	1	2	3	4
Tridecanol "N" x 10 Propylenoxid	400		13 (277)	2 (175)	11 (183)	58 (337)
Tridecanol "N" x 15 Propylenoxid	400		4 (277)	0 (175)	1 (183)	0 (337)
Tridecanol "N" x 20 Propylenoxid	400		17 (277)	0 (175)	0 (183)	22 (337)
Tridecanol "N" x 25 Propylenoxid	400		144 (514)	34 (303)	305 (300)	41 (519)
Tridecanol "N" x 30 Propylenoxid	400		169 (514)	2 (303)	28 (300)	86 (519)

\* Werte in Klammern: Ablagerungen ohne Additivzusatz; die unterschiedlichen Werte sind durch Unterschiede beim eingesetzten Euro-Super bleifrei bedingt

15

Die folgenden Testergebnisse zeigen, daß ein maximaler synergistischer Effekt ebenfalls mit einem Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid erreicht wird.

Additiv	Dosierung [mg/Kg]	Einlaßventilablagerungen [mg] *				
		Ventile	1	2	3	4

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen, daß ein Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid optimale Verträglichkeit mit den Komponenten eines Additivpaketes (Konzentrat) aufweist.

BASF Aktiengesellschaft · D-67056 Ludwigshafen

Dr. Abel  
ZDX/D - C6

*Stamp: Patent Department  
27. Feb. 1997*

24.02.97  
ZDH/S- M 311  
Dr. Günther, W.  
Tel. 5 47 40

**New draft application**

Please find enclosed a new draft application in the field of fuel additives for further processing.

Claimed is a Tridecanol "N"-propoxilate with 15 mol of propylene oxide for use as a carrier oil component in fuel additive packets in combination with detergents such as e.g. PIBA. The missing practical-technical part of the draft will be supplied by Dr. Schwahn (ESB/MK).

It is at present expected that 2000 units of the product will be marketed as a constituent of formulas in the United States in 1997.

Best regards

Günther

## **New Draft Application**

### **Fuel additives and additive packets for gasoline and diesel engines**

The invention relates to fuels for gasoline and diesel engines that contain as additive small amounts of propylene oxide adducts with alkanols, as well as additive concentrates that contain these specific additive components.

Carburetors and intake systems of gasoline engines as well as injection systems for fuel metering in gasoline and diesel engines are increasingly being contaminated by impurities arising from dust particles from the air, unburnt hydrocarbon residues from the combustion chamber and the vent gases from the crank case which are passed into the carburetor.

These residues shift the air/fuel ratio during idling and in the lower part-load range so that the mixture becomes richer and combustion less complete, while the proportion of uncombusted or partially uncombusted hydrocarbons in the exhaust gas increases and the gasoline consumption rises.

It is known that these disadvantages are avoided by using fuel additives for keeping valves and carburetor or injection systems clean (cf. for example: M Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, editors J. Falbe, U. Hasseroth, page 223, G. Theme Verlag, Stuttgart 1978).

A distinction is now made between two generations, depending on the mode of action and preferred place of action of such detergent additives.

The first generation of additives could only prevent the formation of deposits in the intake system but could not remove existing deposits, whereas the modern additives of the second generation can do both (keep-clean and clean-up effect), in particular as a result of their excellent heat stability in zones of high temperature, in particular at the intake valves.

The molecular structural principle of these additives which act as detergents is based on the linking of polar structures with generally higher molecular weight nonpolar or oleophilic radicals. Of foremost interest here are all such compounds that are obtained by chlorine-free synthesis processes, as the use of chlorine results in the occurrence of chlorine- or chloride-containing products, which is now by no means desirable.

These kinds of detergent additives, which may originate from a large number of chemical classes of substances, are used in general in combination with a carrier oil. The carrier oils have an additional "washing function", often support and promote the detergents in their action or exhibit synergistic effects and can help to reduce the required amount of detergent. Specific detergents do not display their action at all until they are combined with a carrier liquid. Usually, viscous, high-boiling and in particular heat-stable liquids are used as carrier

oils. They coat the hot, metal surface (for example, the intake valves) with a thin liquid film and thus prevent or delay the formation or deposition of decomposition products on the metal surfaces.

Suitable carrier oils are, for example, high-boiling refined mineral oil fractions, in particular in modern, highly effective additive combinations, but also synthetic liquids such as e.g. adducts of alkylene oxides such as e.g. propylene oxide, butylene oxide or higher alkylene oxides with alcohols.

Adducts of butylene oxide with alcohols have excellent solubility in fuels but are comparatively expensive products and the starting material butylene oxide has to be prepared by a relatively expensive procedure.

More economical carrier oils can be made available in the form of adducts of propylene oxide with alcohols.

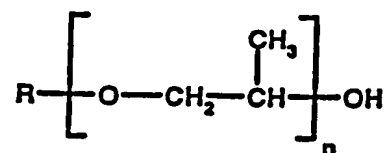
EP 374 461 describes such propoxylates for use as a carrier oil in combination with esters of mono- or polycarboxylic acids and alcohols or polyols and amino- or amido-containing detergents.

OZ 0050/45237 describes propoxylates as carrier oil components in combination with a high molecular weight amine and a hydrocarbon polymer.

The known additive systems of the prior art which contain carrier oils based on propylene oxide still do not have the optimum cleaning effect in the engine. Furthermore, such adducts of propylene oxide with alcohols often give rise to problems owing to their limited solubility in fuels and owing to their poor compatibility with other additives, so that separation may occur. This effect is displayed in a particularly dramatic way when additive concentrates - additive systems are usually marketed as such - are to be formulated.

It was thus object of the invention to provide a carrier oil on the basis of adducts of propylene oxide with alcohols with optimal action as an intake system cleaner and a synergistic effect with detergents, as well as fuel additive combinations containing this carrier oil. Furthermore, this carrier oil with the usual components of an additive system, in particular in terms of additive concentrates, should be compatible to the highest degree so that no separation occurs.

This object is achieved by the use of alkanol propoxylates with the following general formula



We have found that propoxylates of the general formula wherein R is a branched or unbranched alkyl radical with 8 to 18 carbon atoms and n is an integer from 10 to 20 are suitable for use as fuel additives. The compounds exhibit excellent effects as intake system cleaners, synergism with detergents such as e.g. polyisobutylamines and are, in particular, also compatible in additive concentrates with the components contained therein such as e.g. said polyisobutylamines.

Preferred are compounds of the above general formula, wherein R is a branched or unbranched alkyl radical with 10 to 16 carbon atoms or a mixture thereof; particularly preferred are, however, radicals R with 12 to 14 carbon atoms, and especially preferred are radicals R with 13 carbon atoms.

The integers n preferably have a value in the range of 12 to 18, in particular in the range of 13 to 17, especially in the range of 14 to 16 and most preferably 15.

The skilled artisan is aware that these integer values are average values since many of the known preparation methods for such adducts of alkylene oxides with alcohols usually lead to a product mixture with varying molecular weight distribution.

A preferred fuel additive according to the present invention is an adduct of 14 to 16 molecules of propylene oxide with branched C<sub>13</sub>-alcohol, particularly preferred is an adduct of 15 molecules of propylene oxide with such an alcohol.

The additives according to the invention are prepared in the conventional manner by reacting an alcohol, as an initiator molecule, with propylene oxide in the presence of an alkali, e.g. sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, sodium methylate, potassium methylate or another alkali metal alkoxide, at from about 120 to 160°C, preferably from about 130 to 160°C, to give the desired adducts. After alkoxylation is complete, the propoxylate is freed from the catalyst, for example by treatment with magnesium silicate.

The testing of the compounds according to the invention as fuel additives, in particular with respect to their suitability as intake valve cleaners was effected by means of engine tests that were carried out in a 1.2 l Opel Kadett engine according to CEC F-04-A-87. Based on the results in the following table it is clear that a Tridecanol "N"-propoxylate with 15 mol of propylene oxide exhibits the best effect.

#### Engine test for testing the action as intake system cleaner

The engine tests were carried out in a 1.2 l Opel Kadett engine according to CEC F/04/87.  
Fuel used: unleaded European premium grade

Additive	Dose [mg/kg]	Intake valve deposits [mg]*				
		Valves	1	2	3	4
Tridecanol "N" x 10 propylene oxide	400		13 (277)	2 (175)	11 (183)	58 (337)
Tridecanol "N" x 15 propylene oxide	400		4 (277)	0 (175)	1 (183)	0 (337)
Tridecanol "N" x 20 propylene oxide	400		17 (277)	0 (175)	0 (183)	22 (337)
Tridecanol "N" x 25 propylene oxide	400		144 (514)	34 (303)	305 (300)	41 (519)
Tridecanol "N" x 30 propylene oxide	400		169 (514)	2 (303)	28 (300)	86 (519)

\* Values in brackets: Deposits without addition of additives; the different values are due to differences in the unleaded European premium grade used

The following test results show that a maximum synergistic effect is also achieved with a Tridecanol "N"-propoxylate with 15 mol of propylene oxide.

Additive	Dose [mg/kg]	Intake valve deposits [mg]*				
		Valves	1	2	3	4

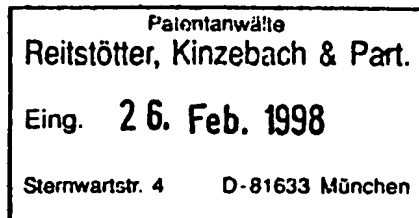
The following test results show that a Tridecanol "N"-propoxylate with 15 mol of propylene oxide exhibits optimal compatibility with the components of an additive packet (concentrate).

*Schw.*

BASF Aktiengesellschaft · D-67056 Ludwigshafen

Reitstötter, Kinzebach & Partner  
Patentanwälte  
z. Hd. Herrn Dr. Schweiger  
Postfach 86 06 49

D-81633 München



23.02.98  
ZDH/S - M 311  
Dr. Günther, W.  
Tel. (0621) 60-5 47 40  
Fax (0621) 60-7 93 98

**NAE 153/97 - Kühlerschutzmittel für Kühlkreisläufe in Verbrennungsmotoren**

**NAE 161/97 - Kraftstoffadditive und Additivpakete für Otto- und Dieselmotoren**

Sehr geehrter Herr Dr. Schweiger,

wie kürzlich telefonisch besprochen, erhalten Sie als Anlage die vervollständigten Versionen zu oben genannten Neuanmeldungsentwürfen.

Mit freundlichen Grüßen

Günther

Anlagen  
NAE 153/97  
NAE 161/97

D.  
Dr. Abel, ZDX/D - C6

Telefon (06 21) 60-0 (Vermittlung)  
Telefax (06 21) 60-4 25 25 (Zentrale)  
Telex 46499-0 bas d (Vermittlung)  
Teletex 62157 = BASF (Vermittlung)  
Telegramme: BASF Ludwigshafenrheinh

Bankverbindung: Landeszentralbank  
67056 Ludwigshafen, Girokonto 54 507 300  
(BLZ 545 000 00)  
Sitz der Gesellschaft: D-67056 Ludwigshafen  
Aufsichtsratsvorsitzender: Hans Albers  
Vorstand: Jürgen Strube, Vorsitzender;  
Hanns-Helge Stechl; stellv. Vorsitzender;

Albrecht Eckell; Max Dietrich Kley;  
Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger;  
Dieter Stein;  
Volker Trautz, Dietmar Werner,  
Gerhard Wolf  
Registergericht: Amtsgericht Ludwigshafen,  
Eintragsnummer: HRB 3000

## Kraftstoffadditive und Additivpakete für Otto- und Dieselmotoren

5

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Otto- und Dieselmotoren, die als Additiv geringe Mengen an Addukten von Propylenoxid an Alkanole enthalten sowie Additivkonzentrate, die diese spezielle Additivkomponente enthalten.

10

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

15

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

20

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

25

Je nach Wirkungsweise, aber auch dem bevorzugten Wirkort, solcher Detergent-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen.

30

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können (keep-clean- und clean-up-Effekt) und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, nämlich an den Einlaßventilen.

35

Das molekulare Bauprinzip dieser als Detergenzien wirkenden Additive kann verallgemeinern angegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder oleophilen Resten. Hierbei sind vor allem solche Verbindungen von Interesse, die über chlorfreie Synthesewege erhalten werden, da die Verwendung von Chlor zur Folge hat, daß chlor- oder chloridhaltige Produkte auftreten, was heute keinesfalls mehr erwünscht ist.

40

Derartige Detergenzien, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen entstammen können, gelangen im allgemeinen in Kombination mit einem Trägeröl zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine zusätzliche "Waschfunktion" aus, unterstützen und fördern oft die Detergenzien in ihrer Wirkung oder zeigen sogar synergistische Effekte und können zur Reduzierung der benötigten Menge an Detergens beitragen. Bestimmte Detergenzien entfalten ihre Wirkung überhaupt erst in Kombination mit einer Trägerflüssigkeit. Als Trägeröle werden üblicherweise viskose, hochsiedende und insbesondere thermostabile Flüssigkeiten verwendet. Sie überziehen die heiße Metalloberfläche (z.B. die Einlaßventile) mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern bzw. verzögern dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen.

50

Geeignete Trägeröle sind zum Beispiel hochsiedende, raffinierte Mineralölfractionen, insbesondere in modernen, hochwirksamen Additivkombinationen aber auch synthetische Flüssigkeiten, wie z.B. Addukte von Alkylenoxiden wie z. B. Propylenoxid, Butylenoxid oder höheren Alkylenoxiden an Alkohole.

55

Addukte von Butylenoxid an Alkohole besitzen eine hervorragende Löslichkeit in Kraftstoffen, stellen jedoch vergleichsweise hochpreisige Produkte dar und der Einsatzstoff Butylenoxid muß verhältnismäßig aufwendig hergestellt werden.

Kostengünstige Trägeröle können in Form von Addukten von Propylenoxid an Alkohole verfügbar gemacht werden.



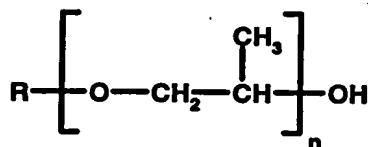
Die Schrift EP 374461 beschreibt derartige Propoxilate zum Einsatz als Trägeröl in Kombination mit Estern aus Mono- oder Polycarbonsäuren und Alkoholen oder Polyolen sowie Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Detergenzien.

- 5 Die Schrift OZ 0050/45237 beschreibt Propoxilate als Trägerölkomponte in Kombination mit einem hochmolekularen Amin sowie einem Kohlenwasserstoffpolymer.

10 Die bekannten Additivsysteme des Standes der Technik, die Trägeröle auf Propylenoxidbasis enthalten, zeigen allerdings noch nicht die optimale Reinigungswirkung im Motor. Weiterhin bereiten derartige Addukte von Propylenoxid an Alkohole oft Probleme aufgrund ihrer eingeschränkten Löslichkeit in Kraftstoffen und ihrer mangelnden Verträglichkeit mit anderen Additiven, so daß es zu einer Entmischung kommen kann. Dieser Effekt tritt besonders dramatisch zutage, wenn Additivkonzentrate - als solche werden Additivsysteme üblicherweise vermarktet - formuliert werden sollen.

- 15 Es bestand daher die Aufgabe, ein Trägeröl auf Basis von Addukten von Propylenoxid an Alkohole mit optimaler Wirkung als Einlaßsystemreiniger und synergistischer Wirkung mit Detergenzien sowie dieses Trägeröl enthaltende Kraftstoffadditivkombinationen bereitzustellen. Darüber hinaus sollte dieses Trägeröl mit den üblichen Komponenten eines Additivsystems, insbesondere in Additivkonzentraten, in höchstem Maße verträglich sein, so daß keine Entmischung stattfindet.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von Alkanol-Propoxilaten der folgenden allgemeinen Formel.



- 25 Es wurde gefunden, daß Propoxilate der allgemeinen Formel, in denen R für verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 8 bis 18 C-Atomen und n für ganze Zahlen von 10 bis 20 steht, zum Einsatz als Kraftstoffadditiv geeignet sind. Die Verbindungen besitzen hervorragende Wirkung als Einlaßsystemreiniger, zeigen Synergismus mit Detergentien wie z. B. Polyisobutylaminen und sind insbesondere auch in Additivkonzentraten mit den darin enthaltenen Komponenten, wie z. B. den genannten Polyisobutylaminen, verträglich.

Bevorzugt sind Verbindungen der obigen allgemeinen Formel, in denen R für verzweigte oder unverzweigte Alkylreste oder deren Gemische mit 10 bis 16 C-Atomen steht; besonders bevorzugt sind jedoch Reste R mit 12 bis 14 und ganz besonders bevorzugt Reste R mit 13 C-Atomen.

Die ganzen Zahlen n nehmen bevorzugt Werte im Bereich von 12 bis 18, besonders bevorzugt Werte von 13 bis 17, ganz besonders bevorzugt Werte von 14 bis 16 und noch stärker bevorzugt den Wert 15 an.

- 40 Dem Fachmann ist hierbei gegenwärtig, daß es sich bei diesen Zahlenwerten um Mittelwerte handelt, da aufgrund der bekannten Herstellung derartiger Addukte von Alkylidenoxiden an Alkohole stets Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.

- 45 Bevorzugtes erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv ist ein Addukt von 14 bis 16 Molekülen Propylenoxid an einen verzweigten C13-Alkohol, besonders bevorzugt ist ein Addukt von 15 Molekülen Propylenoxid an einen derartigen Alkohol.

- 50 Die erfindungsgemäßen Additive werden erhalten, indem in an sich bekannter Weise der Alkohol als "Starter" mit Propylenoxid in Gegenwart von Alkali wie z.B. Natronlauge, Kalilauge, Natriummethylat, Kaliummethylat oder anderen Alkali-Alkoxiden bei Temperaturen von 120 bis 160°C, vorzugsweise 130 bis 160°C zu den Addukten umgesetzt wird. Nach beendeter Alkoxilierungsreaktion wird das Propoxilat, z. B. durch Behandlung mit Magnesiumsilikat, vom Katalysator befreit.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Kraftstoffadditive, insbesondere hinsichtlich ihrer Eignung als Einlaßventilreiniger, geschieht mit Hilfe von Motortests, die in Prüfstandsversuchen mit

einem Opel Kadett-Motor gemäß CEC F-04-A-87 durchgeführt werden. Aus den Ergebnissen der folgenden Tabelle ist klar ersichtlich, daß ein Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid die beste Wirksamkeit aufweist.

#### Motortest zur Prüfung der Wirkung als Einlaßsystemreiniger

Die Motortests wurden in einem Opel Kadett 1,2 l Motor nach CEC F/04/A/87 durchgeführt.  
Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei

Tabelle 1

Additiv	Dosierung [mg/kg]	Einlaßventilablagerungen [mg] *				
		Ventile	1	2	3	4
Tridecanol "N" x 10 Propylenoxid	400		13 (277)	2 (175)	11 (183)	58 (337)
Tridecanol "N" x 15 Propylenoxid	400		4 (277)	0 (175)	1 (183)	0 (337)
Tridecanol "N" x 20 Propylenoxid	400		17 (277)	0 (175)	0 (183)	22 (337)
Tridecanol "N" x 25 Propylenoxid	400		144 (514)	34 (303)	305 (300)	41 (519)
Tridecanol "N" x 30 Propylenoxid	400		169 (514)	2 (303)	28 (300)	86 (519)

\* Werte in Klammern: Ablagerungen ohne Additivzusatz; die unterschiedlichen Werte sind durch Unterschiede beim eingesetzten Euro-Super bleifrei bedingt

Die folgenden Testergebnisse (Motor: Mercedes Benz M 102 E) zeigen, daß ein maximaler synergistischer Effekt ebenfalls mit einem Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid erreicht wird. In einem Polyisobutenamin-haltigen Kraftstoffadditivpaket wurde die Trägerölkomponekte variiert.

Tabelle 2

Trägerölkomponekte	Dosierung* [mg/kg]	Einlaßventilablagerungen [mg]				
		Ventile	1	2	3	4
Grundwert	-		283	132	232	290
Tridecanol „N“ x 15 Propylenoxid	500		7	10	89	19
Tridecanol "N" x 25 Propylenoxid	500		59	97	39	40

\* Formulierung

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen, daß ein Tridecanol "N"-Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid optimale Verträglichkeit mit den Komponenten eines Additivpaketes (Konzentrat) aufweist.

In einem Polyisobutenamin-haltigen Kraftstoffadditivpaket wurde die Trägerölkomponekte durch das erfindungsgemäße Tridecanol „N“-Propoxilat mit 25 Mol Propylenoxid bzw. durch ein entsprechendes nicht erfindungsgemäßes Propoxilat mit 25 Mol Propylenoxid ersetzt. Die Formulierung mit der erfindungsgemäßen Komponente war homogen, während bei der Vergleichsformulierung beim Stehenlassen bei 20° C eine Phasentrennung auftrat.

BASF Aktiengesellschaft · D-67056 Ludwigshafen

Reitstötter, Kinzebach & Partner  
Patent Attorneys  
Attn.: Dr. Schweiger  
P.O. Box 86 06 49  
D-81633 Munich

*Stamp: Patent attorneys  
Reitstötter, Kinzebach & Part.  
Received Feb. 26, 1998  
Sternwartstr. 4 D-81633 Munich*

23.02.98  
ZDH/S- M 311  
Dr. Günther, W.  
Tel. (0621) 60-5 47 40  
Fax (0621 60-7 93 98

**NAE 153/97 – Antifreeze-agents for cooling system in internal combustion engines**  
**NAE 161/97 – Fuel additives and additive packets for gasoline and diesel engines**

Dear Dr. Schweiger,

As discussed recently on the telephone, please find enclosed the completed versions of the above-referenced new draft applications.

Best regards

Günther

Enclosures  
NAE 153/97  
NAE 161/97

D.  
Dr. Abel, ZDX/D – C6

## **New Draft Application 161/97**

### **Fuel additives and additive packets for gasoline and diesel engines**

The invention relates to fuels for gasoline and diesel engines that contain as additive small amounts of propylene oxide adducts with alkanols, as well as additive concentrates that contain these specific additive components.

- Carburetors and intake systems of gasoline engines as well as injection systems for fuel metering in gasoline and diesel engines are increasingly being contaminated by impurities arising from dust particles from the air, unburnt hydrocarbon residues from the combustion chamber and the vent gases from the crank case which are passed into the carburetor.

These residues shift the air/fuel ratio during idling and in the lower part-load range so that the mixture becomes richer and combustion less complete, while the proportion of uncombusted or partially uncombusted hydrocarbons in the exhaust gas increases and the gasoline consumption rises.

It is known that these disadvantages are avoided by using fuel additives for keeping valves and carburetor or injection systems clean (cf. for example: M Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, editors J. Falbe. U. Hasseroth, page 223, G. Theme Verlag, Stuttgart 1978).

A distinction is now made between two generations, depending on the mode of action and preferred place of action of such detergent additives.

The first generation of additives could only prevent the formation of deposits in the intake system but could not remove existing deposits, whereas the modern additives of the second generation can do both (keep-clean and clean-up effect), in particular as a result of their excellent heat stability in zones of high temperature, in particular at the intake valves.

The molecular structural principle of these additives which act as detergents is based on the linking of polar structures with generally higher molecular weight nonpolar or oleophilic radicals. Of foremost interest here are all such compounds that are obtained by chlorine-free synthesis processes, as the use of chlorine results in the occurrence of chlorine- or chloride-containing products, which is now by no means desirable.

These kinds of detergent additives, which may originate from a large number of chemical classes of substances, are used in general in combination with a carrier oil. The carrier oils have an additional "washing function", often support and promote the detergents in their action or exhibit synergistic effects and can help to reduce the required amount of detergent. Specific detergents do not display their action at all until they are combined with a carrier liquid. Usually, viscous, high-boiling and in particular heat-stable liquids are used as carrier

oils. They coat the hot, metal surface (for example, the intake valves) with a thin liquid film and thus prevent or delay the formation or deposition of decomposition products on the metal surfaces.

Suitable carrier oils are, for example, high-boiling refined mineral oil fractions, in particular in modern, highly effective additive combinations, but also synthetic liquids such as e.g. adducts of alkylene oxides such as e.g. propylene oxide, butylene oxide or higher alkylene oxides with alcohols.

Adducts of butylene oxide with alcohols have excellent solubility in fuels but are comparatively expensive products and the starting material butylene oxide has to be prepared by a relatively expensive procedure.

More economical carrier oils can be made available in the form of adducts of propylene oxide with alcohols.

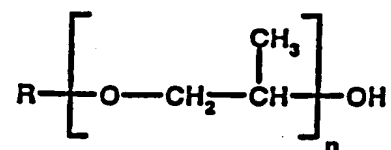
EP 374 461 describes such propoxylates for use as a carrier oil in combination with esters of mono- or polycarboxylic acids and alcohols or polyols and amino- or amido-containing detergents.

OZ 0050/45237 describes propoxylates as carrier oil components in combination with a high molecular weight amine and a hydrocarbon polymer.

The known additive systems of the prior art which contain carrier oils based on propylene oxide still do not have the optimum cleaning effect in the engine. Furthermore, such adducts of propylene oxide with alcohols often give rise to problems owing to their limited solubility in fuels and owing to their poor compatibility with other additives, so that separation may occur. This effect is displayed in a particularly dramatic way when additive concentrates - additive systems are usually marketed as such - are to be formulated.

It was thus object of the invention to provide a carrier oil on the basis of adducts of propylene oxide with alcohols with optimal action as an intake system cleaner and a synergistic effect with detergents, as well as fuel additive combinations containing this carrier oil. Furthermore, this carrier oil with the usual components of an additive system, in particular in terms of additive concentrates, should be compatible to the highest degree so that no separation occurs.

This object is achieved by the use of alkanol propoxylates with the following general formula



We have found that propoxylates of the general formula wherein R is a branched or unbranched alkyl radical with 8 to 18 carbon atoms and n is an integer from 10 to 20 are suitable for use as fuel additives. The compounds exhibit excellent effects as intake system cleaners, synergism with detergents such as e.g. polyisobutylamines and are, in particular, also compatible in additive concentrates with the components contained therein such as e.g. said polyisobutylamines.

Preferred are compounds of the above general formula, wherein R is a branched or unbranched alkyl radical with 10 to 16 carbon atoms or a mixture thereof; particularly preferred are, however, radicals R with 12 to 14 carbon atoms, and especially preferred are radicals R with 13 carbon atoms.

The integers n preferably have a value in the range of 12 to 18, in particular in the range of 13 to 17, especially in the range of 14 to 16 and most preferably 15.

The skilled artisan is aware that these integer values are average values since many of the known preparation methods for such adducts of alkylene oxides with alcohols usually lead to a product mixture with varying molecular weight distribution.

A preferred fuel additive according to the present invention is an adduct of 14 to 16 molecules of propylene oxide with branched C<sub>13</sub>-alcohol, particularly preferred is an adduct of 15 molecules of propylene oxide with such an alcohol.

The additives according to the invention are prepared in the conventional manner by reacting an alcohol, as an initiator molecule, with propylene oxide in the presence of an alkali, e.g. sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, sodium methylate, potassium methylate or another alkali metal alkoxide, at from about 120 to 160°C, preferably from about 130 to 160°C, to give the desired adducts. After alkoxylation is complete, the propoxylate is freed from the catalyst, for example by treatment with magnesium silicate.

The testing of the compounds according to the invention as fuel additives, in particular with respect to their suitability as intake valve cleaners was effected by means of engine tests that were carried out in a 1.2 l Opel Kadett engine according to CEC F-04-A-87. Based on the results in the following table it is clear that a Tridecanol "N"-propoxylate with 15 mol of propylene oxide exhibits the best effect.

#### Engine test for testing the action as intake system cleaner

The engine tests were carried out in a 1.2 l Opel Kadett engine according to CEC F/04/87.  
Fuel used: unleaded European premium grade

Table 1

Additive	Dose [mg/kg]	Intake valve deposits [mg]*				
		Valves	1	2	3	4
Tridecanol "N" x 10 propylene oxide	400		13 (277)	2 (175)	11 (183)	58 (337)
Tridecanol "N" x 15 propylene oxide	400		4 (277)	0 (175)	1 (183)	0 (337)
Tridecanol "N" x 20 propylene oxide	400		17 (277)	0 (175)	0 (183)	22 (337)
Tridecanol "N" x 25 propylene oxide	400		144 (514)	34 (303)	305 (300)	41 (519)
Tridecanol "N" x 30 propylene oxide	400		169 (514)	2 (303)	28 (300)	86 (519)

\* Values in brackets: Deposits without addition of additives; the different values are due to differences in the unleaded European premium grade used

The following test results (engine: Mercedes Benz M 102 E) show that a maximum synergistic effect is also achieved with a Tridecanol "N"-propoxylate with 15 mol of propylene oxide. The carrier oil component was varied in a polyisobutenamine-containing fuel additive package.

Table 2

Carrier oil compound	Dose* [mg/kg]	Intake valve deposits [mg]				
		Valves	1	2	3	4
Basic value	-		283	132	232	290
Tridecanol "N" x 15 propylene oxide	500		7	10	89	19
Tridecanol "N" x 25 propylene oxide	500		59	97	39	40

\* Formula

The following test results show that a Tridecanol "N"-propoxylate with 15 mol of propylene oxide exhibits optimal compatibility with the components of an additive packet (concentrate).

In a polyisobutenamine-containing fuel additive package, the carrier oil component was replaced with the novel Tridecanol "N"-propoxylate with 25 mol of propylene oxide or with a corresponding propoxylate not according to the invention with 25 mol of propylene oxide. The formulation containing the novel component was homogeneous whereas phase separation occurred in the comparative formulation when left to stand at 20°C.